

Термоиндуцированные процессы переключения хромсодержащих кристаллов триглицинсульфата

Е.В. Вахтеров, Н.Н. Большакова, А.И. Иванова, В.В. Иванов, Е.М. Семенова

Тверской государственный университет, 170000 Тверь, Россия

e-mail: Vakhтеров97@yandex.ru

Применение сегнетоэлектриков и родственных материалов в различных областях науки и техники является важным стимулом исследований физических свойств этих веществ. Главной проблемой, определяющей дальнейшее развитие инфракрасной техники, является повышение ее чувствительности. Решение данной задачи заключается в поиске оптимального пироактивного материала, обладающего наиболее высоким порогом чувствительности. Из всех известных на сегодня полярных диэлектриков самыми подходящими для использования в качестве активного элемента пироэлектрического приемника или преобразователя излучения является кристалл триглицинсульфата (ТГС) и его изоморфы.

Настоящая работа поставлена с целью получения информации о термоиндуцированных процессах переключения хромсодержащих кристаллов триглицинсульфата. Кристаллы относятся к коллинеарным сегнетоэлектрикам, поэтому непосредственно поляризационно-оптическим методом их доменная структура не выявляется. Исследования проведены методом теплового эффекта Баркгаузена (ТЭБ). Интенсивность процессов перестройки доменной структуры кристаллов оценивалась по скорости следования скачков переключения [1, 2]. Изучение доменной структуры кристаллов ТГС:Cr³⁺ проводилось с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-6610LV в режиме вторичных электронов. Контраст вторичных электронов зависит от суммарной плотности поверхностного заряда ρ_t , включающего в себя поляризационный ρ_p и экранирующий ρ_s заряды: $\rho_t = \rho_p + \rho_s$. Если $\rho_t < 0$, домен будет наблюдаться как светлая область, и как темная – при $\rho_t > 0$ [3, 4]. Доменная структура кристаллов ТГС: Cr³⁺ визуализирована при комнатной температуре с помощью РЭМ на свежем сколе образца. Кристаллы подвергались высокотемпературному отжигу в течение шести часов с последующим медленным охлаждением.

Установлено, что при нагревании кристаллов от $T = 0^\circ\text{C}$ скачки переключения появляются при $T \sim 10^\circ\text{C}$. Наиболее интенсивно доменная структура перестраивается в области фазового перехода, происходящего при $T \sim 50^\circ\text{C}$. При последовательных циклах нагревания образцов интенсивность доменных процессов возрастает вследствие их отжига при фазовом переходе. На Рисунке 1 представлены типичные зависимости скорости следования скачков переключения для исследованных кристаллов до их отжига. В результате отжига скорость следования скачков переключения возрастает в 1,5-2 раза, что свидетельствует об увеличении подвижности доменных стенок кристалла.

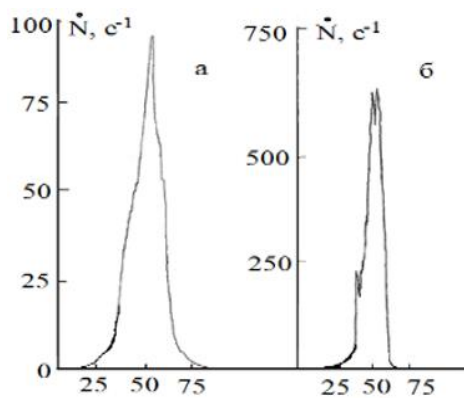


Рисунок 1. Температурные зависимости скорости следования скачков переключения для кристалла ТГС:Cr³⁺: а – $C = 0$, б – $C = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ вес.}\%$.

На Рисунке 2 показаны изображения доменной структуры хромсодержащего кристалла ТГС ($C = 3,0 \cdot 10^{-3}$ вес.%) до и после отжига. Доменная структура кристалла ТГС: Cr^{3+} до его отжига (а) состоит из матрицы основного домена, в котором выявляется незначительное количество линзовидных доменов с противоположным направлением вектора спонтанной поляризации. После отжига структура в основном состоит из стержней, внутри которых наблюдается незначительное количество линзообразных доменов. Отжиг приводит к полидоменизации и уменьшению исходной униполярности образца.

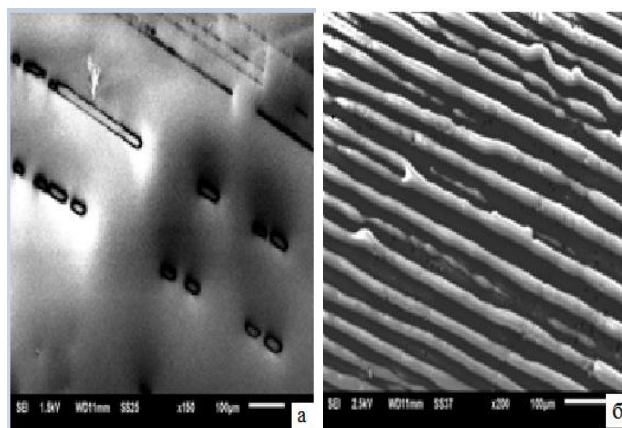


Рисунок 2. Изображения доменной структуры кристалла ТГС: Cr^{3+} ($C = 5,9 \cdot 10^{-3}$ вес.%): а – до отжига, б – после отжига.

Интенсивность процессов переключения кристаллов группы ТГС существенно зависит от скорости их нагревания. Кривая зависимости интегрального числа скачков переполяризации от скорости нагревания образца носит экстремальный характер. Экстремумы лежат в интервалах скоростей $(0,2-0,8) \text{ K} \cdot \text{с}^{-1}$. Однозначной концентрационной зависимости их положения не прослеживается. При малой скорости изменения температуры доменная структура перестраивается медленно, вблизи фазового перехода - наиболее интенсивно. Легирование и облучение кристаллов ТГС проводится с целью стабилизации их поляризации. В качестве лигандов наиболее часто применяются ионы переходных металлов: хрома, кобальта, меди, железа, никеля и т.д. Особенности вхождения примеси в кристаллическую решетку ТГС определяют поведение кристаллов при различных внешних воздействиях. Изменение температуры кристаллов осуществляется в отсутствие внешних электрических полей. Процессы переключения в этом случае происходят под воздействием внутренних деполяризующих полей.

Среди примесей типа внедрения наиболее сильное влияние на процессы переключения кристаллов ТГС оказывает хром. При вхождении ионов хрома в растущий кристалл ТГС формируется кластер – объемный и полярный хелатный комплекс. Он состоит из центрального иона Cr^{3+} , атомов азота и кислорода, глициновых молекул GII и GIII и атомов кислорода сульфатных групп. Химическая формула комплекса $\text{Cr}^{3+}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2 \times \text{H}_2\text{SO}_4^{2-} \times \text{HSO}_4^-$ дает основание предполагать возможность возникновения дефекта в виде иона HSO_4^- . Положение протонов при группах SO_4^- связаны с направлением вектора спонтанной поляризации, что лежит в основе механизма ее стабилизации в хромсодержащих кристаллах ТГС. Внедряясь в кристаллическую решетку и образуя объемные заряженные комплексы, хром изменяет габитус кристалла ТГС, приводит к возникновению внутреннего смещающего поля и закреплению спонтанной поляризации.

1. В.М. Рудяк, *Процессы переключения в нелинейных кристаллах* (М: Наука), 244 (1986).
2. Н.Н. Большакова, Т.О. Зазнобин, В.В. Иванов и др., *Физика твердого тела*. **48**(6), 967 (2006).
3. N. Nakatani, *Ferroelectrics* **413**, 238 (2011).
4. А.И. Иванова Р.М. Гречишкин Н.Н. Большакова В.А. Беляков, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* **9**, 49 (2015).